

改性纳米金刚石对橡胶补强性能的研究

辜其隆^{1,2} 陈建^{1,2*} 代祖洋^{1,2} 林小力^{1,2}

(1.四川理工学院材料科学与工程学院,自贡 643000;

2.材料腐蚀与防护四川省重点实验室,自贡 643000)

摘要 采用高温氧化的方式对炭黑 N330、纳米金刚石(ND)、螺旋纳米碳纤维(CCNFs)3种填料进行表面改性,分别填充天然橡胶。采用扫描电子显微镜、拉伸实验及结合胶量对比研究填料改性前后对天然橡胶的补强性能。结果表明,改性 ND 与天然橡胶的配合比为 1:2 条件下,制得的结合胶的屈服强度达到 1.68MPa,伸长率达到 350.35%,抗拉强度达到 1.76MPa,最大力值达到 4.18N,具有较好的力学性能。

关键词 橡胶补强,纳米金刚石,CCNFs,改性,结合胶

Study on reinforcement of modified nano-diamond to rubber

Gu Qilong^{1,2} Chen Jian^{1,2} Dai Zuyang^{1,2} Lin Xiaoli^{1,2}

(1.College of Materials Science and Engineering,Sichuan University of Science & Engineering,
Zigong 643000;2.Sichuan Province Key Laboratory for Corrosion and Protection of Material,
Sichuan University of Science & Engineering,Zigong 643000)

Abstract The carbon black N330,nano-diamond(ND) and helical nano-carbon fiber (CCNFs) were modified in their surface by high-temperature oxidation, and were filled respectively to the natural rubber. The reinforcement properties of natural rubber before and after modification were studied by scanning electron microscopy, tensile tests and binding rubber. The results showed that the ratio of modified ND to NR was 1:2, the yield strength of adhesive was up to 1.68MPa, the elongation was 350.35%, the tensile strength was up to 1.76MPa, the maximum force was up to 4.18N, and the mechanical properties were better.

Key words rubber reinforcement, nano-diamond, CCNFs, modification, binding glue

由于橡胶行业的发展和社会需求,仅仅依靠传统的材料来对橡胶补强明显不能满足人们对橡胶性能的要求。近年来,各种新纳米材料的出现极大丰富了橡胶补强填料体系^[1-3],如纳米黏土^[4-5]、石墨烯^[6-7]和碳纳米管^[8]等。

纳米金刚石(ND)是近年来用爆炸技术合成的新材料^[9],它不仅具有金刚石的固有特性,还具有小尺寸效应、大比表面积效应和量子尺寸效应等,是纳米粒子中非常优秀的材料^[10]。ND 可以显著提高聚乙烯醇(PVA)^[11]、环氧树脂粘结剂^[12]的力学性能,但对橡胶的补强性能没有什么影响^[3]。通过对纳米材料的改性可以解决易团聚、与聚合物难相溶等问题,具有对聚合物的补强功能^[13-15]。

螺旋形碳纤维是一种新材料,除了具备一般碳

纤维的性能外,其特殊的螺旋结构使其具有优异的力学、电磁和光学性能,是理想的填充材料^[16]。在橡胶增强体系中^[17-18],作为准一维纳米材料的螺旋纳米碳纤维(CCNFs)在橡胶增强改性方面的研究却相对较少。主要原因是 CCNFs 在橡胶体系的增强机理仍不清楚及 CCNFs 增强的橡胶复合材料存在伸长率低、黏度高和加工性能差等缺点^[19]。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

CCNFs,实验室自制;炭黑 N330、天然橡胶、ND,均为工业级,中橡集团炭黑工业研究设计院;氩气、氧气,均为高纯级,自贡鼎泰能源有限公司;丙酮(分析纯),重庆川东化工有限公司;甲苯(分析纯),

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51572177);四川省科技厅项目(2016GZ0224);四川省科技厅项目(2017JY0158)

作者简介:辜其隆(1993-),男,在读硕士研究生,主要研究方向为化工新材料。

联系人:陈建(1963-),男,教授,主要从事化工新型材料研究。

成都科龙化学试剂厂;二甲苯(分析纯),重庆北碚化学试剂厂。

沙浴锅(SY-2 型),余姚市亚星仪器仪表有限公司;水浴锅(HH-S2 型),常州普天仪器制造有限公司;搅拌器(JJ-1 型),江阴市保利科研器械有限公司;卧式管式炉(SGM.T80/12 型),洛阳市西格马仪器制造有限公司;扫描电子显微镜(SEM, VEGA 3 型),TESCAN 公司;电子剥离试验机(BLJ-B 型),济南三泉中石实验仪器有限公司;邵氏 A 型硬度计(LXA 型),泉州市万达实验仪器设备有限公司;恒温鼓风干燥箱(DHG-9240B, 101-3B 型),上海琅玕实验设备有限公司;集热式磁力加热搅拌器(DF-1015 型),金坛木医疗仪器厂。

1.2 天然橡胶溶液的制备

称取 10g 天然橡胶放入 200mL 的二甲苯溶液中,采用水浴锅(HH-S2 型,常州普天仪器制造有限公司)50℃加热,并采用搅拌器(JJ-1 型,江阴市保利科研器械有限公司)进行搅拌,直至天然橡胶完全溶解,即制得天然橡胶溶液。

1.3 填料的改性

分别称取一定量的炭黑 N330、ND 和 CCNFs 放入小瓷舟中,然后采用卧式管式炉(SGM.T80/12 型,洛阳市西格马仪器制造有限公司)进行氧化处理,期间在氩气保护下升温至 500℃,然后通 1h 的氧气,再通入氩气,待反应管自然降温至室温后,取出产物,分别制得改性炭黑 N330、改性 ND 和改性 CCNFs。

1.4 结合胶的制备

混合过程:分别称取炭黑 N330、CCNFs、ND、改性炭黑 N330、改性 CCNFs 和改性 ND 各为 0.5g 与 20mL 二甲苯充分混合,然后加入 20mL 天然橡胶溶液中,再采用集热式磁力加热搅拌器(DF-1015 型,金坛木医疗仪器厂)50℃搅拌 10~12h。

结合胶凝胶:将混合后的溶液倒入蒸发皿中,采用沙浴锅(SY-2 型,余姚市亚星仪器仪表有限公司)50℃进行凝胶,直至成为块状固体,即制得结合胶。

1.5 样品的测试

采用扫描电子显微镜(SEM, VEGA 3 型, TESCAN 公司)对样品的形貌进行观察。采用邵氏 A 型硬度计(LXA 型,泉州市万达实验仪器设备有限公司)对样品的硬度进行测试。

1.6 结合胶的含量计算

将结合胶剪成约 1mm×1mm×1mm 的小碎块,称取约 0.5g 干结合胶(W_1)封包于清洁的 200

目不锈钢网(W_2)中,浸于 50mL 甲苯中,室温浸泡 48h,然后重新换丙酮中浸 24h,取出滤网采用恒温鼓风干燥箱(DHG-9240B, 101-3B 型,上海琅玕实验设备有限公司)真空干燥至恒重(W_3)。根据公式(1)计算结合胶的含量(质量分数)。

$$W = \frac{W_3 - W_2 - W_1 G}{W_1 H} \times 100\% \quad (1)$$

式中, W 为结合胶的含量,%; W_1 为干结合胶的质量,g; W_2 为铁丝网的质量,g; W_3 为干燥后的总质量,g; G 为结合胶中填料的质量分数,%; H 为结合胶中橡胶的质量分数,%。

2 结果与讨论

2.1 改性填料的 SEM 分析

2.1.1 改性炭黑 N330 的 SEM 分析

改性炭黑 N330 的 SEM 图见图 1。从图可以看出,氧化改性后的炭黑 N330 颗粒形貌近似于球形,且出现不同的颗粒,有的光滑,有的蓬松。

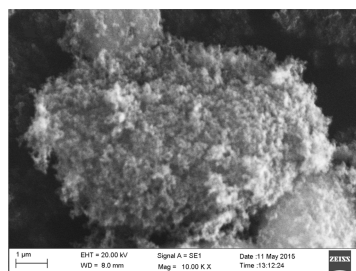


图 1 改性炭黑 N330 的 SEM 图

2.1.2 改性 ND 的 SEM 分析

改性 ND 的 SEM 图见图 2。从图可以看出,ND 改性后为块状,并且粘黏在一起,表面出现絮状产物,没有尖锐的菱角,图中越亮的区域含氧量越高。研究结果表明:通过高温氧化可以把颗粒分明不规则的 ND 转变成絮状的具有粘黏性的粒子,絮状的粒子具有较大的吸附能力,进而提升 ND 对橡胶的吸附性能,即结合胶量增加,从而大大提高了橡胶的补强能力。

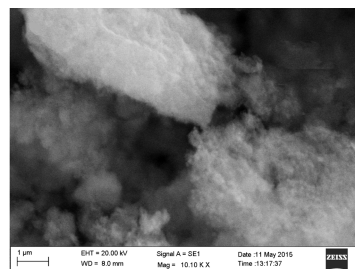


图 2 改性 ND 的 SEM 图

2.1.3 改性 CCNFs 的 SEM 分析

改性 CCNFs 的 SEM 图见图 3。从图可以看出,CCNFs 改性后的纤维严重纠缠在一起,使得其与橡胶混炼过程中,不易分散,会使得产物表面粗糙,应力集中严重,由于纤维严重纠缠使得其与橡胶的接触面大幅度减少,从而会降低吸附结合胶量,减弱了补强橡胶的能力。

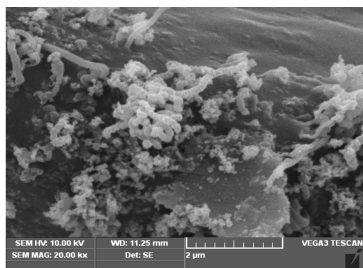


图 3 改性 CCNFs 的 SEM 图

2.2 结合胶的含量分析

对橡胶补强的好坏可以根据最后结合胶的含量来衡量。添加不同填料结合胶的含量见表 1。从表 1 可知,炭黑 N330 与 ND 在改性前后有较大的改变,说明在炭黑 N330 与 ND 表面氧化改性后大大增强了它们与橡胶的结合能力,填料表面吸附的橡胶较多,橡胶补强能力就高,但是采用 CCNFs 为填料制得的结合胶的含量却基本上没什么变化,这可能是因为氧化后 CCNFs 的纤维严重纠缠而导致的,采用改性 ND 与天然橡胶的配合比为 1:2 条件下制得的结合胶的含量最高达到 0.46% (wt, 质量分数,下同)。

表 1 添加不同填料结合胶的含量

项目	W_1/g	W_2/g	W_3/g	结合胶的含量/%
炭黑 N330	0.50	2.28	2.46	0.04
改性炭黑 N330	0.50	2.90	3.21	0.43
ND	0.50	2.41	2.58	0.01
改性 ND	0.50	2.40	2.72	0.46
CCNFs	0.50	2.60	2.77	0.01
改性 CCNFs	0.20	3.01	3.10	0.07
空白样品	0.50	1.70	1.70	0

2.3 不同填料制得的结合胶的力学性能分析

不同填料制得的结合胶的力学性能见表 2。从表 2 可知,改性 ND、改性炭黑 N330 和改性 CCNFs 在综合性能上都有了提升,对橡胶的吸附能力都有了提高,而且 ND 更是由于与橡胶进一步的结合,使得自己的优势得到了充分展现,作为 3 种填料中性

能最优的填料制得的结合胶的力学性能得到最大的提高,改性 ND 与天然橡胶的配合比为 1:2 条件下制得的结合胶的屈服强度达到 1.68MPa,伸长率达到 350.35%,抗拉强度达到 1.76MPa,最大力值达到 4.18N;虽然改性 CCNFs 作为填料制得的结合胶的伸长率达到 526.633%,但是伸长率反映的是材料的韧性,因为拉伸变形的过程本质上就是一个“消耗”高分子链柔性(构象变化能力)的过程,所以分子链的柔性会在很大程度上决定断裂伸长率,因此综合而言,填料改性 ND 制得的结合胶具有较好的力学性能。

表 2 不同填料制得的结合胶的力学性能

项目	屈服强度/ MPa	伸长率/ %	抗拉强度/ MPa	最大力值/ N
炭黑 N330	0.29	87.30	0.53	1.61
改性炭黑 N330	0.33	225.05	0.58	1.76
ND	0.40	156.05	0.62	1.86
改性 ND	1.68	350.35	1.76	4.18
空白样品	0	5.29	0.24	0.72
CCNFs	0.36	340.53	0.68	1.94
改性 CCNFs	0.47	526.63	0.74	2.18

2.4 结合胶的邵氏硬度分析

改性 ND 与天然橡胶的不同配合比对结合胶邵氏硬度的影响见表 3。从表 3 可知,结合胶邵氏硬度的提高是因为天然橡胶添加了改性 ND 而获得了较大的提升,这是改性 ND 本身非常优异的性能的体现,在改性 ND 与天然橡胶的配合比为 1:2 条件下,制得的结合胶的邵氏硬度最高达到 58 度,添加改性 ND 具有较好的硬度效果。

表 3 填料不同配合比结合胶的邵氏硬度^①

配合比	$K=1:5$	$K=1:2$	$K=1:1$
邵氏硬度(HA)/度	28	58	56

注:①K 为改性 ND 与天然橡胶的配合比。

3 结论

采用高温氧化的方法对炭黑 N330、ND 和 CCNFs 3 种填料进行表面改性,并分别填充天然橡胶,制得结合胶,并对炭黑 N330、ND 和 CCNFs 3 种填料的性能、结合胶的力学性能和邵氏硬度进行了分析。研究结果表明:(1)改性后的炭黑 N330、CCNFs 和 ND 对天然橡胶都有补强作用,ND 效果较为突出;(2)改性 CCNFs 由于出现了严重的纠

缠,改性效果不理想,改性 ND 和改性炭黑 N330 有较好的吸附橡胶能力;(3)改性 ND 与天然橡胶的配合比为 1:2 条件下,制得的结合胶的屈服强度达到 1.68MPa,伸长率达到 350.35%,抗拉强度达到 1.76MPa,最大力值达到 4.18N,具有较好的力学性能,在电子、交通和国防领域具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] Greiner N R, Phillips D S, Johnson J D, et al. Diamonds in detonation soot[J]. Nature, 1990, 333(6172): 440-442.
- [2] Kuznetsov V L, Chuvilin A L, Butenko Y V, et al. Onion-like carbon from ultra-disperse diamond[J]. Chemical Physics Letters, 1994, 222(4): 343-348.
- [3] 刘晓新, 周刚, 文潮, 等. 纳米金刚石对橡胶力学性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2001, 22(5): 14-16.
- [4] 张惠峰, 王益庆, 吴友平, 等. 粘土/橡胶纳米复合材料的老化性能研究[J]. 橡胶工业, 2004, 51(8): 453-459.
- [5] 敖宁建, 陈美, 红粘土/天然橡胶纳米复合材料的结构与性能研究[J]. 电子显微学报, 2002, 21(2): 203-206.
- [6] 唐征海, 郭宝春, 张立群, 等. 石墨烯/橡胶纳米复合材料[J]. 高分子学报, 2014(7): 865-877.
- [7] 万里. 石墨烯/橡胶纳米复合材料的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2014.
- [8] 李芬. 碳纳米管橡胶纳米复合材料制备与性能[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.

- [9] 吕德隆. 纳米金刚石技术及应用[C]. 北京: 北京机械工程学院, 2006.
- [10] 何小芳, 罗四海, 曹新鑫. 纳米金刚石的应用及表面处理技术研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2013, 45(8): 884-889.
- [11] Urmimala Maitra, Eswar Prasad K, Rananurty U, et al. Mechanical properties of nanodiamond-reinforced polymer-matrix composites[J]. Solid State Communications, 2009, 56(149): 1693-1697.
- [12] Neitzel I, Mochalin V, Knoke I, et al. Mechanical properties of diamond films with different grain size[J]. Composite Science and Technology, 2011, 25(71): 710-716.
- [13] 苏小莉. 纳米氧化锌的一体化工艺改性及在橡胶中的应用研究[D]. 郑州: 河南大学, 2008.
- [14] 周亚斌. 羧酸改性纳米碳酸钙补强三元乙丙橡胶的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2006.
- [15] 杨子明, 彭政, 李思东, 等. 改性纳米贝壳粉对天然橡胶复合材料力学性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2014, 35(1): 1-5.
- [16] 李红. 螺旋形碳纤维的制备及其生长机理的研究[J]. 化工新型材料, 2004, 28(8): 24-26.
- [17] 张华知, 陈建, 龚勇, 等. 螺旋纳米碳纤维对天然橡胶补强性能的研究[J]. 弹性体, 2014, 24(1): 6-8.
- [18] 罗少伶, 陈建, 冯雪, 等. 螺旋纳米碳纤维用于橡胶复合材料填料补强性能的研究[J]. 炭素技术, 2017, 36(1): 49-52.
- [19] 范壮军, 李志飞, 魏飞. 碳纳米管和炭黑在橡胶体系增强的协同效应[J]. 新型炭材料, 2008, 31(5): 149-153.

收稿日期: 2017-07-07

修稿日期: 2018-08-03

(上接第 117 页)

纤维排列较为紧密规则,非织造织物更易吸附夜光涂层材料;(2)不同的织物组织并不影响发光材料的激发、发射光谱分布,而对夜光涂层的发光强度具有一定的影响,且非织造夜光涂层织物的发光强度高于针织夜光涂层织物;(3)非织造夜光涂层织物的发光效率高于针织夜光涂层织物,非织造夜光涂层织物的发光效率为 78.1%,针织夜光涂层织物的发光效率为 7.92%;(4)2 种夜光织物涂层在相同激发照度、相同激发时间条件下,非织造夜光涂层织物的初始余辉亮度较针织夜光涂层织物高,但不影响发光材料的余辉衰减规律。

参考文献

- [1] 李婧, 葛明桥. 蓄能型夜光机绣织物的余辉亮度研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(9): 150-151.
- [2] 张金宁, 宋明玉, 江红霞, 等. 天丝/阳离子改性涤纶/夜光纤维色织面料开发[J]. 上海纺织科技, 2015, 43(2): 17-19.
- [3] Yan Yanhong, Zhu Yanan, Guo Xuefeng, et al. The effect of inorganic pigments on the luminescent properties of colored-luminous fiber[J]. Textile Research Journal, 2014, 84(8): 785-790.

- [4] 余媛, 王建, 葛明桥. 夜光纺粘热轧非织造布光学及力学性能的研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(3): 130-131, 134.
- [5] 朱亚楠, 吴敏, 葛明桥, 等. 夜光涂层织物发光性能[J]. 印染, 2011, 37(5): 13-15.
- [6] 吴仁芬, 葛明桥. 夜光涂层拒水织物的制备及其性能[J]. 功能材料, 2015, 46(14): 14149-14152.
- [7] 余媛, 王建, 葛明桥. 夜光非织造布和夜光机织布性能对比分析[J]. 化工新型材料, 2014, 42(10): 94-96.
- [8] 范松林. 非织造布的涂层加工[J]. 北京纺织, 1994(4): 8-10.
- [9] 柯勤飞, 靳向煜. 非织造学[M]. 上海: 东华大学出版社, 2010, 7-9.
- [10] 倪冰选, 张鹏. 非织造布孔径分布及过滤效率研究[J]. 产业用纺织品, 2012(3): 25-28.
- [11] 陈卓, 高京. 浅谈非织造布涂层产品[J]. 非织造布, 1995(2): 38-39.
- [12] 赵菊梅, 郭雪峰, 徐燕娜, 等. 稀土铝酸锶夜光纤维的发光性质[J]. 纺织学报, 2008, 29(11): 1-5.
- [13] 余媛, 葛明桥. 夜光纺粘非织造材料的制备及表征[J]. 功能材料, 2014, 45(5): 5136-5138, 5143.
- [14] 闫彦红, 葛明桥. 彩色夜光纤维颜色及其光色性能[J]. 纺织学报, 2014, 35(4): 11-15.
- [15] 王建, 余媛, 葛明桥. 高弹性夜光织物的制备及性能研究[J]. 功能材料, 2016, 47(A2): 108-111.

收稿日期: 2017-06-20

修稿日期: 2018-08-08